

58862 K/24 TERAO N '29.10.81-JP-172078 (04.05.83) C25b-03/12 Organo-germanium comp. prep. - by electrolysing germanium semiconductor material	E12 J03 TERA/ 29.10.81 E(5-f2) J(3-B) •J5 8073-780	DETAILS The electrolysis is performed with current density of 3-10A/dm <sup>2</sup> under voltage of 30-100V in the solution kept at R.T. to 80°C.(4ppW32).	089
C83-055328	Germanium semiconductor is electrolyzed as an anode or one of coupled electrodes in an aqueous solution containing an organic acid and/or its water-soluble salt and optionally a water-soluble inorganic compound such as inorganic acid and inorganic salts. Electroconductive substance such as carbon or stainless steel is used as cathode or the other coupled electrode.	USE/ADVANTAGE The inorganic germanium source is electrolytically converted into an organic germanium compound useful as a medicine having various effects in a simplified process. When the electrolyte contains the organic substance, an oxide film formed on the surface of the germanium semiconductor is easily dissolved away by the electrolysis. Consequently, germanium ion is complexed into a stable molecule.	J58073780

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-73780

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 B 3/12

識別記号

府内整理番号  
6761-4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月4日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ 有機ゲルマニウム化合物の製造方法

25

⑮ 出願人

寺尾直衛

東京都渋谷区代々木1-28-4

⑯ 特願 昭56-172078

⑯ 出願人

大須賀正憲

⑰ 出願日 昭56(1981)10月29日

横浜市磯子区杉田7-1-8-

⑱ 発明者 寺尾直衛

25

東京都渋谷区代々木1-28-4

⑲ 発明者 大須賀正憲

弁理士 滝野秀雄

横浜市磯子区杉田7-1-8-

## 明細書

## 1. 発明の名称

有機ゲルマニウム化合物の製造方法

マニウム化合物の製造方法。

## 2. 特許請求の範囲

## 3. 発明の詳細な説明

(1) 有機酸及び/又はその水溶性塩と、要すれば無機酸、無機塩等の水溶性無機化合物を含む水溶液中で、ゲルマニウム半導体を陽極若しくは一方の電極として、炭素、ステンレススチール等の導電性物質を陰極若しくは対極として電気分解を行い、ゲルマニウム半導体をイオン化溶出させることを特徴とする有機ゲルマニウム化合物の製造方法。

本発明は、斬新な有機ゲルマニウム化合物の製造方法に関する。

(2) 請求の範囲第1項記載の有機酸が飽和脂肪酸、飽和多カルボン酸、不飽和多カルボン酸、芳香族カルボン酸、オキシ酸、ケト酸、アミノ酸から成る群から選ばれる一種以上であることを特徴とする有機ゲルマニウム化合物の製造方法。

近年、有機ゲルマニウム化合物が各種の薬理効果を有することに注目され、幾多の特許出願がなされている。例えば、特公昭48-2498号、特開昭48-61431号にはカルボキシエチルゲルマニウムセスキオキシドの製造法が、特公昭53-7980号、特開昭54-115324号、同54-116100号には有機ゲルマニウム重合体の製造方法が、また特開昭48-96523号、特公昭55-32716号には有機ゲルマニウム化合物のアミノ酸誘導体の製造方法が開示されている。

(3) 請求の範囲第1項記載の無機酸が、硫酸、磷酸、塩酸、リン酸、ホウ酸から成る群から選ばれる一種以上であることを特徴とする有機ゲル

しかし、これらは何れも幾つかの化学反応を経て製造され、その製造過程が複雑であつて、工業的には汎用されておらず、そのため有機ゲルマニウムの価格が高価となり、実用的には限定されるものであつた。

## 特開昭58- 73780 (2)

本発明者等は、上記した事情に鑑みて試験研究した結果、従来のように有機合成反応で生成するものとは全く発想を異にし、実用面で安全性の高い経済的な有機ゲルマニウム化合物の製造方法を完成した。

即ち、本発明はゲルマニウム半導体を有機物に転換するため電気化学反応を利用し、容易に転換化する点に特徴があり、その要旨とするところは有機酸及び／又はその水溶性塩と、要すれば無機酸、無機塩等の水溶性無機化合物を含む水溶液中で、ゲルマニウム半導体を陽極若しくは一方の電極として、炭素、ステンレススチール等の導電性物質を陰極若しくは対極として電気分解を行い、ゲルマニウム半導体をイオン化溶出させることを特徴とする有機ゲルマニウム化合物の製造方法にある。

ゲルマニウムは周知の如く亜金属に属し、半導体である。従来、半導体物質を電極として電気分解する例はなく、しかも無機ゲルマニウムを安全な形態で有機ゲルマニウム化合物に転換するとこ

ろに最大の利点がある。

一般に、電気化学反応に必要な条件としては、(1)電気分解に適した電流波形、(2)電解質の選択、(3)電流密度、電解電圧、温度等の諸条件の設定がある。本発明の場合、無機ゲルマニウムは半導体であるため電気抵抗が高く、銅、ニッケル等と比べ電解質中ににおける電気伝導性は極めて低いが、上記電気分解の条件を選定することにより、比較的の容易に反応が進行する。

陽極処理におけるゲルマニウム半導体の溶解は次の順序で進行する。即ち、直流電解法による陽極酸化処理では、陰極に例えばステンレススチール、カーボン等の導電体を配置し、陽極には溶出を目的とするゲルマニウム半導体を配置し、電解質に希硫酸或いは有機酸等を含有するものを用いて電解を行うと、既存条件下では陽極面に緻密な酸化皮膜が生成する。しかし、本願発明の如く、ゲルマニウム半導体の溶解とその有機化合物への転換を目的とする場合は、電解質を有機質の電導性を有する水溶液とし、陽極面に酸化皮膜を生じ

ない条件を与える必要がある。

即ち、本発明者等はゲルマニウム半導体表面に酸化皮膜が生成しても、電解質中に有機酸および／又はその水溶性塩を存在せしめ、生成した皮膜が溶解する領域を付与することにより、ゲルマニウムイオンが離分化し安定な分子となることを見い出したのである。また、陽極酸化において、金属の溶解に大きな影響を及ぼす因子として浴温度がある。浴温度は高い恒温電時の電流量は多くなり、溶解が活発となるが、通常は常温～80℃の範囲にとり、直流又は交流電解電圧30～100V、電流密度3～10A/dm<sup>2</sup>とするのが適当である。なお、ゲルマニウム半導体の電気分解は交流電解よりはむしろ直流電解の方が溶出効果が高い。

本発明に使用する電解質物質としては、酢酸、プロピオン酸等の飽和脂肪酸、シエウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和多カルボン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和多カルボン酸、フタル酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、サリチル酸等の置換カルボン

酸、その他ハロゲンカルボン酸、オキシ酸、アミノ酸等の有機酸が挙げられ、特に1塩基酸よりは溶解する水素が2以上の多塩基酸が好ましい。

また、上記有機酸の水溶性塩、即ちカルシウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、鉄塩等を単独或いは併用することができる。

更に、ゲルマニウム半導体の陽極処理における電導性をよくするために、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸や硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、リン酸カリウム、硝酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム等の水溶性塩を添加することができる。

上記の電解質を溶解した電解液のpHは、酸性ないしアルカリ性の何れにも制限されないが、必要に応じて陰、陽両極間にアニオン透過性或いはカチオン透過性のイオン交換膜を設け、電解により陽極液又は陰極液を所望のpHに調節することができる。

本発明において、電解反応において陽極から溶

出したグルマニウムイオンは、電解質として多塩基酸を使用すると、 $\text{Ge}(\text{CH}_3)_n(\text{OOO})^m$ となり、アニオンとなる。したがつて、錯体を安定化させるため、上記の如く有機酸としてのアミノ酸以外に、アンモニアイオンやアミン類を添加することも可能であり、この場合電解液中では  $\text{NH}_4^+$  又は  $\text{NH}_3^+$  と  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_n(\text{OOO})^m$  が錯体化し、分子は増大し安定化する。その結果、陽極から溶出して生成した有機グルマニウムイオンはアニオンを示すが、陽極表面には析出せず、極めて安定な化合物として取出すことができる。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 実施例 1

グルマニウム半導体を 7.5381g 精秤し、陽極とし、溶出体となし、ステンレス・スチール (SUS 304) の陰極との間で、電解質として純水 1L に対しクエン酸 40g、硫酸マグネシウム 0.5g を溶解し、60°Cにて、両極間に 30V で 2 時間の直流による陽極処理を行ない 1000mF のグルマニウム半導体の溶解を確認した。得られた有機グルマニウム化合物を含む水溶液は無色透明であり、錯体を形成したことと認めめた。

は無色透明であり、錯体を形成したことと認めめた。

#### 実施例 4

グルマニウム半導体を 9.2840g 精秤し、陽極とし、溶出体となし、電解質として純水 1L に対し酢酸 20mL、硫酸カリウム 0.5g を加え、常温にて、両極間に 50V の直流を 2 時間通電し、1500mF のグルマニウム半導体の溶解を確認した。

得られた有機グルマニウム化合物を含む水溶液は無色透明であつた。

#### 実施例 5

グルマニウム半導体を 15.5540g と 14.8750g 精秤し、これを交流電極となし、電解質として、純水 1L に対し、リンゴ酸 30g、尿素 1g、硫酸アンモニウム 10g、硫酸マグネシウム 0.5g を加え、アンモニア水で pH 5.8 に調整し、常温にて、両極間に 100V の交流通電を 2 時間行ない、両極からの溶解量として 1800mF のグルマニウム半導体の溶解を確認した。

得られた有機グルマニウム・アンモニウム化合

#### 特開昭58- 73780 (3)

色透明であり、pH 1.8 の酸性液体を呈した。

#### 実施例 2

グルマニウム半導体を 12.5840g 精秤し、陽極とし、溶出体となし、ステンレス・スチール (SUS 304) を陰極とし、電解質として純水 1L に対しクエン酸 40g、硫酸マグネシウム 0.5g を溶解し、60°Cにて、両極間に 30V で 2 時間の直流による陽極処理を行ない 1000mF のグルマニウム半導体の溶解を確認した。得られた有機グルマニウム化合物を含む水溶液は無色透明であり、錯体を形成したことと認めめた。

#### 実施例 3

グルマニウム半導体を 11.5840g 精秤し、陽極とし、溶出体となし、ステンレス・スチール (SUS 304) を陰極とし、電解質として純水 1L に対し、クエン酸 20g、酒石酸 10g を溶解し、70°Cにて、両極間に 40V の直流を 4 時間通電し、2300mF のグルマニウム半導体の溶解を確認した。

得られた有機グルマニウム化合物を含む水溶液

は無色透明であり、錯体を形成したことと認めめた。

#### 実施例 6

陽極室と陰極室との間にアニオン透過程性イオン交換膜を介在せしめ、陽極室に実施例 1 で得た pH 1.8 の酸性有機グルマニウム化合物を容れ、20 ~ 45°Cにて、陽極に白金板を接続する。陰極室にはハイドロオキシ基を有する物質として、pH 11 のアンモニア水を容れ、陰極材にステンレス・スチール (SUS 304) を接続し、両極間に 70 V の直流を印加し、2 時間通電した結果、陽極室の水溶液の pH が中性化した。

#### 実施例 7

グルマニウム半導体を 10.0052g 精秤し、陽極とし、溶出体となし、ステンレス・スチール (SUS 304) の陰極との間で、電解質として純水 1L に対し水酸化カリウム 30g、クエン酸カリウム 10g を溶解し、35 ~ 45°Cにて、両極間に 100V の直流を 2 時間通電し、1200mF のグルマニウム半導体の溶解を確認した。

次に陽極室と陰極室との間にカチオン透過程性イ

特開昭58- 73780 (4)

オノ交換膜を介在せしめた電解槽に於て、陽極室に50g/lの硫酸水溶液を容れ、白金電極をもつて陽極とし、陰極室にアルカリ性有機グルマニウム化合物水溶液を容れ、35~50℃にて、両極間に7.0Vの電圧を付与し、直流で150分間通電した。

その結果、陰極室の水溶液はpH7.2とほぼ中性を示し、中性有機グルマニウム化合物の水溶液を得た。

特許出願人 寺尾直樹

同 大須賀正憲

代理人 清野秀雄